

JP00/1864
99/980203

12.04.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 28 APR 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 6月16日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第169298号

出願人

Applicant(s):

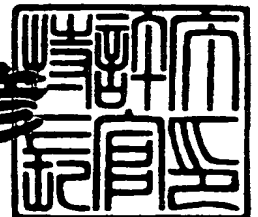
花王株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3020315

【書類名】 特許願

【整理番号】 199K0111

【提出日】 平成11年 6月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C11D 17/06

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 花田 弘彦

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 山口 進可

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 井手 一敏

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 西條 宏之

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 林 宏光

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 山下 博之

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第208043号

【出願日】 平成10年 7月23日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9812859

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シート状洗濯用品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 洗浄剤組成物を含む層と、該層の両側に水溶性基体とを接合してなるシート状洗濯用品であって、前記層中に平均粒径が $60\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ の水溶性又は水崩壊性粒子群を含有するシート状洗濯用品。

【請求項 2】 水溶性又は水崩壊性粒子群が、 10°C の水 1L に該粒子群 0.5g を投入して回転数 800rpm で 10 分間攪拌後に 200 メッシュの篩で篩い分けした際の篩上の残留物が 0.025g 未満である請求項 1 記載のシート状洗濯用品。

【請求項 3】 前記層中の水溶性又は水崩壊性粒子群の含有量が、 $10 \sim 90$ 重量％である請求項 1 又は 2 記載のシート状洗濯用品。

【請求項 4】 水溶性又は水崩壊性粒子が、水溶性無機物、水不溶性若しくは水難溶性無機物、又は水溶性有機物からなる請求項 1～3 の何れか 1 項記載のシート状洗濯用品。

【請求項 5】 水溶性又は水崩壊性粒子が、洗剤粒子である請求項 1～4 の何れか 1 項記載のシート状洗濯用品。

【請求項 6】 洗浄剤組成物がドウ状物又はペースト状物である請求項 1～5 の何れか 1 項記載のシート状洗濯用品。

【請求項 7】 洗浄剤組成物と平均粒径が $60\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ の水溶性又は水崩壊性粒子群を混合し、該混合物の層を形成し、該層の両側に水溶性基体を接合するシート状洗濯用品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シート状洗濯用品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

洗浄剤組成物を含む層と、該層の両側に水溶性基体とを配置してなるシート状

洗濯用品が知られている（特開平 10-72599 号公報）。しかし、該シート状洗濯用品は、シート状である故に粉末洗剤よりも表面積が小さく、また洗剤成分が圧密されている為、低温溶解性の点で未だ不十分である。従って、本発明の課題は、溶解性の著しく向上したシート状洗濯用品の提供にある。

【0003】

【課題を解決する為の手段】

本発明は、洗浄剤組成物を含む層と、該層の両側に水溶性基体とを接合してなるシート状洗濯用品であって、前記層中に平均粒径が $60\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ の水溶性又は水崩壊性粒子群を含有するシート状洗濯用品に関する。

【0004】

【発明の実施の形態】

【水溶性及び／又は水崩壊性粒子群】

本発明のシート状洗濯用品を構成する洗浄剤組成物を含む層は、平均粒径 $60\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ の水溶性又は水崩壊性粒子群を含有する。ここで「水溶性又は水崩壊性」とは、1 L のビーカー（内径 105 mm、高さ 150 mm の円筒形、例えば岩城硝子社 1 L ビーカー）内で、10℃ の水 1 L に該粒子群 0.5 g を投入し、攪拌子（長さ 35 mm、直径 8 mm）にて、回転数 800 rpm で 10 分間攪拌後に、200 メッシュの金属篩で篩い分けした際の篩上の残留物が 0.025 g 未満である粒子の性質を意味する。好ましい「水溶性又は水崩壊性」とは、該条件における残留物が 0.025 g 未満となる時間が 7 分以内、特に 5 分以内である。

【0005】

JIS Z 8801 の標準篩から求まる水溶性又は水崩壊性粒子群の平均粒径は、 $60 \sim 2000\mu\text{m}$ 、好ましくは $88 \sim 1410\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $125 \sim 1000\mu\text{m}$ である。ここで、粒径の下限值未満の粒子群の量が全粒子群中の 5 重量% 未満、上限値を越える粒子群の量が全粒子群中の 5 重量% 未満であることが好ましい。平均粒径が $60\mu\text{m}$ 未満の場合は溶解性向上の効果が乏しく、 $2000\mu\text{m}$ を越える場合は洗濯終了後に衣類や洗濯機内に残留し易く好ましくない。

【0006】

本発明に係る水溶解性又は崩壊性粒子群は下記特性①及び②を持つものが好ましい。

【0007】

①水に溶解する過程において粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡を粒子内部から放出すること（気泡を放出する粒子を以下「気泡放出粒子」ともいう）。

ここで気泡放出粒子とは、水に溶解する過程において、まず、粒子内部に少量の水が浸入すると粒子内部から所定の大きさの気泡が放出され、次いで、該粒子内部に大量の水が浸入することによって粒子自体が崩壊（粒子の自己崩壊）し、表面近傍からの溶解のみならず、粒子内部からの溶解及び崩壊が起こる粒子を意味する。このような溶解挙動は、気泡放出洗剤粒子を水に溶解した場合に、該粒子の粒子径の $1/10$ 以上、好ましくは $1/5$ 以上、より好ましくは $1/4$ 以上、更に好ましくは $1/3$ 以上の径の気泡（以下、所定の大きさの気泡という）を放出する現象として、デジタルマイクロスコープや光学顕微鏡等で確認することができる。尚、気泡放出洗剤粒子は、水に静置状態にて溶解させた場合、120秒以内に所定の大きさの気泡が発生することが好ましく、60秒以内がより好ましく、45秒以内が更に好ましい。

【0008】

気泡径の測定方法は次の通りである。ガラスシャーレ（内径50mm）の底面中心に両面テープを装着する。前記水溶解性又は崩壊性粒子群を両面テープ上に付着させる。先ずデジタルマイクロスコープを用いて得られる画像から個々の粒子についての円相当径（ $\alpha \mu m$ ）を測定する。デジタルマイクロスコープとしては例えばKEYENCE社製VH-6300を用いることができる。続いてガラスシャーレに20℃のイオン交換水を5mL注入し、測定対象の個々の粒子についての溶解挙動を観察する。粒子内部から気泡が放出される場合、気泡が粒子から離脱する瞬間の画像から気泡の円相当径（ $\beta \mu m$ ）を測定する。尚、粒子内部から複数個の気泡が放出される場合にはそれぞれの気泡について測定した円相当径の最大値を $\beta \mu m$ とする。そして粒子径に対する気泡径の比（ β/α ）をそれぞれの粒子について求める。また、気泡放出洗剤粒子は内部に粒子径の $1/10$

～4/5、好ましくは1/5～4/5の径の気孔が存在することが好ましい。

【0009】

②5℃の水に投入し以下に示す攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74μm）に供した場合、式（1）で算出される粒子群の溶解率が90%以上であること。

攪拌条件：1Lの硬水（71.2mgCaCO₃/L、Ca/Mgのモル比7/3）に該粒子群1gを投入し、1Lビーカー（内径105mm）内で攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて攪拌、回転数800rpm

$$\text{溶解率}(\%) = [1 - (T/S)] \times 100 \quad (1)$$

S：該粒子群の投入重量（g）

T：上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する粒子群の溶残物の乾燥重量（g）

該溶解率としては94%以上が好ましく、97%以上がより好ましい。

【0010】

以下、攪拌条件について説明する。5℃に冷却した71.2mgCaCO₃/Lに相当する1Lの硬水（Ca/Mgのモル比7/3）を1Lビーカー（内径105mm、高さ150mmの円筒型、例えば岩城硝子社製1Lガラスビーカー）の中に満たし、5℃の水温をウォーターバスにて一定に保った状態で、攪拌子（長さ35mm、直径8mm、例えば型式：ADVANTEC社製、テフロンSA（丸型細型））にて水深に対する渦巻きの深さが略1/3となる回転数（800rpm）で攪拌する。1.0000±0.0010gとなるように縮分・秤量した該粒子群を攪拌下に水中に投入・分散させ攪拌を続ける。投入から60秒後にビーカー中の該粒子群分散液を、重量既知のJIS Z 8801に規定の目開き74μmの標準篩（直径100mm）で濾過し、篩上に残留した含水状態の該粒子群を篩と共に重量既知の開放容器に回収する。尚、濾過開始から篩を回収するまでの操作時間を10±2秒とする。回収した該粒子群の溶残物を105℃に加熱した電気乾燥機にて1時間乾燥し、その後、シリカゲルを入れたデシケーター（25℃）内で30分間保持して冷却する。冷却後、乾燥した洗剤の溶残物と篩と回収容器の合計の重量を測定し、上記式（1）によって該粒子群の溶解率（

%)を算出する。

【0011】

本発明における水溶性又は水崩壊性粒子群は、洗浄剤組成物の溶解性、調製し易さの点で、洗浄剤組成物を含有する層中に、好ましくは10～90重量%、より好ましくは30～80重量%、特に好ましくは40～70重量%含有される。

【0012】

本発明における水溶性又は水崩壊性粒子群は、具体的には、水溶性無機物、水不溶性若しくは水難溶性無機物又は水溶性有機物からなる粒子群である。

【0013】

水溶性無機物としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等の炭酸塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等の硫酸塩、塩化ナトリウム等の塩化物等が挙げられる。水溶性無機物は、例えば20℃の水100gに0.1～50g溶解（攪拌速度：800rpm、攪拌時間：10分）するものが使用できる。

【0014】

水不溶性若しくは水難溶性無機物としては、スメクタイト粘土と呼ばれている三層構造を有する含水珪酸塩、例えばモンモリロナイト、ビーデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、サポナイト等の膨潤性粘土鉱物等が挙げられる。例えば、ベンゲル（豊順洋行社）、クニピア（クニミネ工業社）、スメクトン（クニミネ工業社）、ラポナイト（Laport社）等の市販品を用いることができる。また、結晶性アルミノ珪酸塩（ゼオライト）、結晶性珪酸塩（例えばクラリアントジャパン社SKS-6）、Britesil（The PQ Corporation）等の1次粒径が50μm以下の無機物も用いることができる。水難溶性無機物は、例えば20℃の水100gに0.1g未満溶解（攪拌速度：800rpm、攪拌時間：10分）するものが使用できる。

【0015】

水溶性有機物としては、公知の界面活性剤類、又は、エチレンジアミン四酢酸やクエン酸塩等の有機金属イオン捕捉剤、アクリル酸-マレイン酸のコポリマー塩等のポリカルボン酸ポリマー（例えばBASF社Sokalan CP 5）

等が挙げられる。水溶性有機物は、例えば20℃の水100gに0.1g以上溶解（攪拌速度：800rpm、攪拌時間：10分）するものが使用できる。

【0016】

また、上記成分の複数を含有する粒子群であってもよく、該複合粒子群は、上記水溶性無機物並びに水不溶性若しくは水難溶性無機物から、或いは要すればこれらと水溶性有機物とからなることができる。この場合、これら水不溶性無機物等を含有するスラリーを噴霧乾燥して得られる粒子群（ベース顆粒群）が好ましい。また、複合粒子群としては、洗剤粒子群も好ましい。洗剤粒子群としては、水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類から構成されるベース顆粒群に界面活性剤を担持させてなる洗剤粒子群も好ましい。

【0017】

洗剤粒子群のベース顆粒群に用いられる水不溶性無機物としては、1次粒子の平均粒径が0.1～20 μ mが好ましく、例えば、結晶性もしくは非晶質のアルミノ珪酸塩や、二酸化珪素、水和珪酸化合物、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等が挙げられるが、中でも金属イオン封鎖能及び界面活性剤の吸油能の点で結晶性アルミノ珪酸塩が好ましい。

【0018】

洗剤粒子群のベース顆粒群に用いられる水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられるが、中でも金属イオン封鎖能、固体汚れ粒子汚れの分散能及び再汚染防止能の点で、分子量が数千～10万の分子量のカルボン酸系ポリマーが好ましい。特に、アクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩とポリアクリル酸塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等）が好ましい。

【0019】

洗剤粒子群のベース顆粒群に用いられる水溶性塩類としては、炭酸根、炭酸水素根、硫酸根、亜硫酸根、硫酸水素根、塩酸根、又はリン酸根等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩等の水溶性無機塩類や、クエン酸塩やフマル酸塩等の低分子量の水溶性有機塩類が挙げられる。該無機塩類は水との反応で生じた水和熱、溶解熱により洗剤粒子からの気泡を熱膨張させ、粒子の崩壊性を促

進できる点でより好ましい。

【0020】

ベース顆粒群は、その内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び／又は水溶性塩類が多く存在する偏在性を有することが好ましい。この構造を持つベース顆粒群は、水中で表面近傍の水溶性成分がより早く溶解して、該洗剤粒子の粒子表面からの崩壊が促進される溶解挙動を示すことにより、高速溶解性を発現することができる。尚、高速溶解性を発現させる最も好ましい態様としては、偏在性を有すると共に、更に気泡放出洗剤粒子である。

【0021】

洗剤粒子群のベース顆粒群の組成中、水不溶性無機物は好ましくは20～90重量%、より好ましくは30～75重量%、特に好ましくは40～70重量%である。水溶性ポリマーは好ましくは2～30重量%、より好ましくは3～20重量%、特に好ましくは5～20重量%である。水溶性塩類は好ましくは5～78重量%、より好ましくは10～70重量%、特に好ましくは20～60重量%である。これらの範囲内であれば、ベース顆粒群はその表面近傍が水溶性成分で被覆された構造をとる上で好適であり、粒子表面の被覆層が十分に形成され、十分な粒子強度が得られる。また、洗浄剤組成物の溶解性の点でも好ましい。ベース顆粒群中にこれらの3成分以外に、公知の界面活性剤や、蛍光染料、顔料、染料等の補助成分を含んでも構わない。

【0022】

該洗剤粒子のベース顆粒群に担持させる界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン界面活性剤等が挙げられるが、好ましくは陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤の単独又は併用である。

【0023】

陰イオン界面活性剤としては、アルコール若しくはそのエトキシレート化物の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸若しくはそのエステル塩又は脂肪酸塩が好ましい。特に、アルキル鎖の炭素数が10～14の、より好ましくは1

2～14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩が好ましく、対イオンとしては、アルカリ金属類やアミン類が好ましく、特にナトリウム、カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンが好ましい。

【0024】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、アルキレンポリグリコシド、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシアルキレンアルキロールアミドが好ましい。特に、炭素数10～18のアルコールにエチレンオキシド（以下EOという）やプロピレンオキシド（以下POという）などのアルキレンオキシドを4～20モル付加した、HLB値（グリフィン法で算出）が10.5～15.0、特に11.0～14.5のポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。

【0025】

該界面活性剤の量は、洗浄力の点で、ベース顆粒群100重量部に対して5～80重量部が好ましく、5～60重量部がより好ましく、10～60重量部がさらに好ましく、20～60重量部が特に好ましい。

【0026】

その他の水溶性又は水崩壊性粒子群としては、酵素含有造粒物、第4級アンモニウム塩等の柔軟成分含有造粒物、ジメチルシリコーン等の泡コントロール成分含有造粒物、香料含有造粒物等が挙げられる。

【0027】

尚、洗剤粒子等の水溶性又は水崩壊性粒子は、溶解性向上の点で洗剤組成物を含む層の表面に1cm² 当り10個以上存在することが好ましい。

【0028】

ここで、水溶性又は水崩壊性粒子群を洗剤組成物から分離する方法について説明する。まず、洗剤組成物10gを1Lビーカー（内径105mm）内で、1Lのエタノール（特級）中に分散溶解させる。なお、攪拌は該粒子群を破壊しない程度の超音波で30分行う。分散溶解後、200メッシュの篩によって濾過

し、電気乾燥機にて105℃、1時間乾燥を行う。乾燥後、デシケータに移し2時間自然放冷することによって、該粒子群を分離することができる。

【0029】

〔洗浄剤組成物〕

本発明における洗浄剤組成物は、主として界面活性剤とビルダー成分から構成されるが、前記した洗剤粒子群を水溶性又は水崩壊性粒子群として用いる場合は、該洗剤粒子群とそれ以外の成分とから洗浄剤組成物が構成される。また、前記した水不溶性無機物等を噴霧乾燥して得られる該複合粒子群を用いる場合は、該複合粒子群と界面活性剤等の洗浄剤成分から洗浄剤組成物が構成される。

【0030】

界面活性剤には、上記洗剤粒子のベース顆粒群に担時させる界面活性剤と同じものを用いることができる。該界面活性剤の含有量は、洗浄力の点で洗浄剤組成物中5～80重量%、より好ましくは20～60重量%、特に好ましくは30～50重量%である。特に、シート可撓性の調整し易さの点で、非イオン界面活性剤が好ましく、特に炭素数が10～16のアルコールのEO5～10モル付加物、炭素数が10～16のアルコールのEO4～12モル・PO0.1～4モル付加物（但し、EOとPOはランダム重合でもブロック重合でもよい）等が好ましい。また、非イオン界面活性剤と流動点が40℃以上のポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールを併用した形態も好ましい。該ポリアルキレングリコールの含有量は好ましくは0.3～30重量%、より好ましくは1.5～14重量%である。非イオン界面活性剤とポリアルキレングリコールの重量比は98/2～70/30、好ましくは95/5～80/20である。また非イオン界面活性剤と該ポリアルキレングリコールの総含有量は好ましくは3～50重量%であり、より好ましくは6～30重量%である。また、非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の併用も好ましく、その場合、両者の合計が界面活性剤成分中の50～100重量%、特に70～100重量%であるのが洗浄性能の点で好ましい。また、非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の重量比は、溶解性の点で、非イオン界面活性剤/陰イオン界面活性剤=100/0～10/90、特に90/10～50/50が好ましい。

【0031】

ビルダーとしては、例えば、炭酸塩、結晶性アルミノ珪酸塩、非晶質アルミノ珪酸塩、結晶性珪酸塩、非晶質珪酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩等の無機ビルダーやニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩、アクリル酸（共）重合体等の有機ビルダー等のナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩が挙げられる。特に、結晶性アルミノ珪酸塩が金属イオン封鎖能の点で好ましい。ビルダーの含有量は、洗浄力向上の点で洗浄剤組成物中好ましくは5～70重量%、より好ましくは10～60重量%、特に好ましくは15～55重量%である。

【0032】

また、界面活性剤とビルダーの含有比は、シート状洗濯用品の洗浄力及び可撓性向上の点で好ましくは界面活性剤／ビルダー＝1／5～10／1（重量比）、より好ましくは1／3～3／1、特に好ましくは1／2～3／2である。

【0033】

更に、本発明の洗浄剤組成物には、衣料用洗剤の分野で公知の漂白剤（過炭酸塩、過ホウ酸塩、漂白活性化剤等）、再汚染防止剤（カルボキシメチルセルローズ等）、柔軟化剤、還元剤（亜硫酸塩等）、蛍光増白剤、抑泡剤（シリコーン等）、香料等を含有することができる。

【0034】

本発明の洗浄剤組成物中の水分量は、水溶性基体の溶解によるブロッキング防止、及び洗浄剤組成物の乾燥防止の点で、洗浄剤組成物中好ましくは0.1～15重量%、より好ましくは1.5～10重量%、特に好ましくは2～7重量%である。尚、ゼオライト、炭酸塩及びクエン酸塩等の結晶水を除く。

【0035】

本発明においては、洗浄剤組成物の層は、水溶性又は水崩壊性粒子群とその他の成分、特に洗剤粒子群とバインダー成分とを含有するドウ状物から形成されることが好ましい。洗浄剤組成物をドウ状にする場合は、25℃での進入硬度が好ましくは0.1～20 kg/cm²、より好ましくは0.5～15 kg/cm²、特に好ましくは1.5～10 kg/cm²の硬さを有する。ここで、「ドウ」

とは、粉末組成物と液体、ペースト、ゲル組成物等の流動性を有する物質との捏和物を示す。尚、流動性を有する物質には加熱や応力により流動性を有するものも含まれる。また、進入硬度は、25℃に保った洗浄剤組成物の表面にレオメーター（FUDOH RT-2010J-CW）のアダプター（底面積1cm²の円）を押し付け、アダプターが該洗浄剤組成物の内部に30cm/分の進入速度で2cm進入したときの応力の測定により求めることができる。ドウ状物は、高粘度の攪拌に適した万能攪拌機、ニーダー等を用いて製造できる。また、分子量2000以上のポリアルキレングリコールを添加することによりドウ状物が短時間で製造できる。

【0036】

また、ドウ状の洗浄剤組成物の粘度（東京計器DVM-B型ローターNo. 4、回転数3rpm、25℃）は、10万mPa・s以上、より好ましくは20万mPa・s以上である。

【0037】

洗浄剤組成物を含む層の厚さは、低温溶解性及び簡便性の点で、好ましくは1cm未満、より好ましくは0.03～0.8cm、特に好ましくは0.07～0.5cmである。尚、本発明における洗浄剤組成物を含む層は、ペースト状物等のドウ状物以外の形態であってもよい。

【0038】

〔水溶性基体〕

本発明の水溶性基体は、洗浄剤組成物を含む層の両側に接合しており、シート状洗濯用品の形状維持という機能を有する。

【0039】

本発明の水溶性基体には、(i) 水溶性フィルム、(ii) 水溶性不織布若しくは織布、(iii) 水溶性フィルムと該水溶性不織布若しくは織布からなる水溶性積層基体、(iv) 水溶性繊維からなるウェブと水溶性フィルムとから形成される積層材等が挙げられる。特に、湿気によるシート状洗濯用品同士のブロッキング防止や、簡便性の点で、(iv) が好ましい。

【0040】

本発明における水溶性基体には、例えば、ポリビニルアルコール（以下PVAという）、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸又はその塩、ポリメタクリル酸又はその塩、ポリイタコン酸又はその塩、ポリエチレンオキシド、ポリビニルメチレンエーテル、キサンタンガム、ガーガム、コラーゲン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びヒドロキシプロピルセルロース等の耐アルカリ性水溶性高分子化合物を含む水溶性基体が挙げられる。

【0041】

特に、ケン化度が96モル%未満の部分ケン化PVA、又は、ケン化度が96モル%以上、好ましくは98モル%以上であり、平均重合度が250～3000、好ましくは500～2500であるケン化アニオン基変性PVAが好ましい。アニオン基を有するモノマーとしては、アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、又はこれらのエステル若しくは無水物が挙げられるが、特にマレイン酸、イタコン酸、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸が好ましい。アニオン基の変性率は、全分子中のモノマー単位の総量に対して0.1～8モル%、好ましくは1～5モル%である。

【0042】

その他の水溶性基体としては、特開平10-72599号公報第5欄第47行～第6欄第31行に記載のものが挙げられる。

【0043】

また、本発明の水溶性基体には、加工性、柔軟性、ブロッキング防止性、親水性付与の点で、エチレングリコール、プロピレングリコールやグリセリン等の多価アルコール系可塑剤や陰イオン又は陽イオン界面活性剤を含む水溶性基体も挙げられる。水溶性基体の膜厚は、洗浄剤組成物の種類、特性、量にもよるが、柔軟性、可撓性及び使用簡便性の点で、好ましくは5～200 μ m、特に10～100 μ mである。

【0044】

また、上記 (iv) の水溶性繊維からなるウェブと水溶性フィルムとから形成される積層材としては、少なくとも融点が $140 \sim 220^{\circ}\text{C}$ の水溶性 PVA 系繊維からなるウェブと、融点が $140 \sim 220^{\circ}\text{C}$ の水溶性 PVA 系フィルムとから形成される、坪量が 50 g/m^2 以下の積層材〔以下、積層材 (iv) という場合もある〕が挙げられる。該積層材 (iv) のウェブを構成する繊維としては、例えば、特開平 8-118559 号公報に記載されている低温水溶性 PVA 系繊維等が好適例である。該繊維としては、積層材とした後の溶解性と経済性の点で、部分ケン化 PVA 系繊維がより好ましい。部分ケン化 PVA とは、ケン化度が 70 モル%以上、96 モル%未満で、平均重合度が $250 \sim 3000$ 、好ましくは $500 \sim 2500$ のものを意味する。かかる PVA 系繊維を捲縮、カットしたステープルをカード等で開繊してウェブとすることができる。尚、ウェブは不織布に比べて溶解性の点で好ましい。

【0045】

また、該積層材 (iv) の水溶性 PVA 系フィルムとしては、種々の変性 PVA 系フィルムを使用することができる。特に、洗濯用品を長期間保存した場合に洗剤成分と接触しても積層材の水溶解性が劣化しない点で、洗浄剤組成物の接触面は完全ケン化 PVA 系フィルムであることが好ましい。ここで、完全ケン化 PVA としては、ケン化度が 96 モル%以上、好ましくは 98 モル%以上で水溶性のものを使用できる。特に、平均重合度が $250 \sim 3000$ 、好ましくは $500 \sim 2500$ である完全ケン化アニオン基変性 PVA が好ましい。完全ケン化アニオン基変性 PVA を形成するモノマー、即ち、アニオン基を有するモノマーは、前述のケン化アニオン変性 PVA の場合と同様である。

【0046】

尚、上記繊維の融点は、メトラー社示差走査熱量測定装置 (DSC-20) を用い、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した際、吸熱ピークを示す温度を測定する。

【0047】

積層材 (iv) は、少なくともウェブとフィルムとから形成される。例えば、ウェブとフィルムとを重ね合わせ、その状態で熱圧着することにより、ウェブとフ

フィルムとからなる積層材 (iv) を得ることができる。とりわけ、圧着面積比率が好ましくは 10 ~ 50 % の熱エンボスロールでウェブとフィルムとを熱圧着して積層材を形成する方法は、ウェブ内での繊維の固定とウェブ全体のフィルムへの固定を同時に行うことができるので、製造工程の容易さ及び経済性の点で好ましい。また加工性ととも、触ったときの感触、濡れた手に対する溶解性耐性等が向上する点でも、上記の熱圧着方法は好ましい。

【0048】

積層材 (iv) には、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の耐アルカリ性水溶性高分子を原料として使用しても良い。

【0049】

また、積層材 (iv) の坪量は 50 g/m^2 以下、好ましくは $10 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $30 \sim 45 \text{ g/m}^2$ である。冷水溶解性及び製造コストの観点から、坪量は 50 g/m^2 以下が好ましい。また、濡れた手に対する強度と加工適性の観点から、坪量は 10 g/m^2 以上が望ましい。積層材の膜厚は、洗浄剤組成物の種類、特性、量にもよるが、柔軟性及び使用簡便性の点で、好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 110 \mu\text{m}$ である。

【0050】

また、積層材 (iv) は、 10°C の蒸留水 1 L に積層材 ($3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 、4 枚) を投入して 8 分間混合攪拌 (全長 35 mm、最大直径 7.5 mm の攪拌子を用いて 550 rpm にて攪拌を行う。) した後に、目開き $125 \mu\text{m}$ に篩に通して残留物が認められない状態、若しくは残留物が積層材に対して 2 重量% 未満の状態であることが好ましい。即ち、該積層材の溶解率は好ましくは 98 % 以上である。ここで積層材 (iv) は、溶解性やブロッキング防止性の点で、エンボス加工処理等で格子状や亀甲状等の凹凸を設けても良い。

【0051】

〔シート状洗濯用品〕

本発明のシート状洗濯用品は、洗浄剤組成物を含む層と、該層の両側に水溶性基体を接合してなるものである。該シート状洗濯用品は、洗浄剤組成物と平均粒径が $60 \mu\text{m} \sim 2000 \mu\text{m}$ の水溶性又は水崩壊性粒子群を混合し、該混合物の

層を形成し、該層の両側に水溶性基体を接合する方法により製造できる。ドウ状の洗浄剤組成物を予めシート状に成形後、その両面に一層以上の水溶性基体を接合する方法、ドウ状の洗浄剤組成物をローラ等で回転移動する2枚以上の水溶性基体の間に供給しながら、ローラやプレス機等で圧縮成型する方法、ドウ状の洗浄剤組成物を水溶性基体に塗布した上に、別の水溶性基体を接合する方法、ドウ状の洗浄剤組成物を水溶性基体に含浸させたその両側に水溶性基体を接合する方法等によって得られる。接合は全面接合が好ましいが、シート状洗濯用品の形状や性能を損なわない限り一部分の接合であっても良い。

【0052】

本発明の特に好ましい態様は、水溶性又は水崩壊性粒子群である洗剤粒子とバインダー成分とからなるドウ状の洗浄剤組成物を含む層の両側に水溶性基体とを接合してなるシート状洗濯用品である。

【0053】

本発明のシート状洗濯用品の厚さは、溶解性、可撓性、使い易さの点で、好ましくは1cm以下、より好ましくは0.05～0.7cm、更に好ましくは0.1～0.5cmであり、また、その面積密度は、好ましくは0.005～1.8g/cm²、より好ましくは0.02g/cm²～0.7g/cm²である。

【0054】

上記シート状洗濯用品は、内容物の遺失防止の為に周囲（例えば、洗浄剤組成物を含む層の両側に接合されている水溶性基体同士）をシールしたり、また、破断し易くする為にミシン目処理を施したり、ロール状に装填してなる形態にすることができる。

【0055】

【実施例】

実施例1～12及び比較例1～2

〔水溶性基体の調製〕

平均重合度1700、ケン化度99.9%のイタコン酸変性化PVA（変性度3モル%）を用いてグリセリンを2重量%含む15重量%の水溶液を調製後、薄膜温風乾燥により膜厚20μmの水溶性フィルム（表2中、「フィルム」と表記

する)を作製した。

また、同一のPVAを用いて特開平8-3848号公報の実施例2に準じて目付 30 g/m^2 の水溶性不織布を作製した。該不織布と前記水溶性フィルムを張り合わせヒートエンボス処理を施して積層水溶性基体A(表2中、「積層A」と表記する)とした。また、上記イタコン酸変性化PVAの代わりに、平均重合度1700、ケン化度97.0%のマレイン酸変性化PVA(変性度3モル%)を用いる以外は同様にして積層水溶性基体B(表2中、「積層B」と表記する)を得た。

【0056】

〔ベース顆粒群の調製〕

55℃の水465kgに、50重量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム〔ネオペレックスF65(花王社)、表1中LAS-Naと表記する〕水溶液48kg、40重量%のポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量10000、表1中PPA-Naと表記する)水溶液135kgを添加した。15分間攪拌後に、炭酸ナトリウム(デンス灰、セントラル硝子社)120kg、硫酸ナトリウム(無水中性)60kg、亜硫酸ナトリウム9kg、蛍光染料(チバガイギー社製チノパールCBS-X)3kgを添加した。更に15分間攪拌後に、ゼオライト4A(平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ 、東ソー社)300kgを添加し、30分間攪拌して均質なスラリーを得た。このスラリーの最終温度は58℃であった。

【0057】

このスラリーを噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近の噴霧ノズルから噴霧圧力 25 kg/cm^2 で噴霧を行い、ベース顆粒群Iを得た。該ベース顆粒群Iの組成(重量比)は、ゼオライト50重量%、ポリアクリル酸ナトリウム9重量%、炭酸ナトリウム20重量%、硫酸ナトリウム10重量%、亜硫酸ナトリウム1.5重量%、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4重量%、染料0.5重量%、水5重量%である。ベース顆粒群Iと同様にして、表1に記載の配合成分でベース顆粒群II~IVを得た。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

		ベース顆粒群No.			
		I	II	III	IV
配合成分 (重量%)	ゼオライト4A	50	64	60	32
	LAS-Na	4	0	0	0
	PAA-Na	9	8	5	6
	AA/MAコポリマー ^{a)}	0	0	5	6
	炭酸ナトリウム	20	17	14	44
	硫酸ナトリウム	10	5	8	7
	亜硫酸ナトリウム	1.5	0	2	0
	蛍光染料 ^{b)}	0.5	1	1	1
	水	5	5	5	4
合計		100	100	100	100

(注) a): アクリル酸-マレイン酸コポリマー、平均分子量8万、
 アクリル酸/マレイン酸=8/2(モル比)

【 0 0 5 9 】

〔洗剤粒子群の調製〕

レディゲミキサー（松坂技研社、容量20L、ジャケット付）に上記ベース顆粒群Iを100重量部投入し、主軸とチョッパーの攪拌を行う中に50℃に加熱した炭素数12～14の第2級アルコールのエチレンオキシド平均7モル付加物（日本触媒社、ソフタノール70H）23重量部を2分間で投入し、その後4分間攪拌を行い排出した。得られた洗剤粒子群の平均粒径は230μmであって、粒径2000μm以上の粒子群が0.1重量%、粒径60μm未満の粒子群が0.1重量%であった。また、該洗剤粒子群0.5gを10℃の水1Lに投入して回転数800rpmで5分間攪拌し、200メッシュの篩で篩い分けしたところ

、篩上の残留物が認められなかった。

【0060】

〔シート状洗濯用品の調製〕

表2に示す成分からなる洗浄剤組成物を、万能混合攪拌機（ダルトン社形式5DM-03-r）に仕込み、25℃に調温後、均一なドウ状の洗浄剤組成物になるまで攪拌した。次いで、ドーシーター（セーバー社エコノムSTM513）を用いて厚さ0.15cmの層状物を作製し、5cm×10cmに切断した。

【0061】

ここで前記洗浄剤組成物を含む層の表面を観察すると 1cm^2 当り20個の前記洗剤粒子の存在が確認でき、薄層の断面を観察すると膜厚×膜厚の面積中に8個の前記洗剤粒子の存在を確認した。

【0062】

2枚の水溶性フィルム又は不織布を外側にした2枚の積層水溶性基体AもしくはBで前記層状物をはさみ、周囲にヒートシールを施してシート状洗濯用品を得た。平均重量は10gであり、平均面積密度は $0.2\text{g}/\text{cm}^2$ であった。次いで、下記の測定方法に従い該シート状洗濯用品の溶解率を評価した。結果を表2に示す。

【0063】

〔溶解率の測定方法〕

シート状洗濯用品10gを5℃、30Lの水道水を入れた洗濯機（東芝社銀河3.6（VH360S1））に投入する。「強回転」で5分間攪拌後、脱水及び排水を行う。500 μm の篩いを装着した排水口及び洗濯機中の洗剤残渣を回収して室温風乾後にその重量を測定して、下式に従い溶解率とした。

溶解率（％）＝〔（投入前の重量－残渣重量）／（投入前の重量）〕×100

本試験において溶解率は50％以上であることが望ましい。

【0064】

比較例1、2

表2に示す洗浄剤組成物から実施例と同様にしてドウ状物を調製し、2枚の積層水溶性基体Aを用いて上記同様にシート状洗濯用品を得、実施例と同様に溶解

性の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

【表 2】

実施例															比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	
非イオン 界面活性剤	1	15	15											30	15	
	2			30	30	30	30			20	40	30	30			
	3							30								
	4								30							
LAS-MEA		15	15						30					30	15	
LAS-Na				3	3	3	3	3	3	2	1	1	3		2	
AS-Na				3	3	3	3	3	3	2	1	1	3			
PEG		3	3	1	1	1	1	1	1			1	1	6	3	
洗剤粒子群		50	50													
ベース顆粒群	I			60												
	II				60			60	60	60	50	50				
	III					60										
	IV						60						60			
ゼオライト		17	17											34	42	
炭酸ナトリウム																
硫酸ナトリウム										13	5	10			10	
亜硫酸ナトリウム												5			5	
ホリアクリル酸ナトリウム												1			0.7	
蛍光染料															4.5	
水															.03	
水溶性基体		フィルム	積層A	積層A	積層A	積層A	積層A	積層A	積層A	積層A	積層A	積層A	積層B	積層A	積層A	
溶解率(%)		87	82	85	81	84	88	91	78	76	81	75	89	42	38	

【0066】

(注)

- ・非イオン界面活性剤I：炭素数12～14の2級アルコールにEO平均7モルを付加したもの
- ・非イオン界面活性剤II：炭素数12～14の1級アルコールにEO平均5モル、PO平均2モル、EO平均3モルをこの順で付加したもの
- ・非イオン界面活性剤III：炭素数12～14の1級アルコールにEO平均7モル、PO平均3モルをこの順で付加したもの
- ・非イオン界面活性剤IV：炭素数12～14の1級アルコールにEO平均7モルを付加したもの
- ・LAS-MEA：直鎖アルキル（炭素数10～13）ベンゼンスルホン酸モノエタノールアミン塩
- ・LAS-Na：直鎖アルキル（炭素数10～13）ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩
- ・AS-Na：直鎖アルキル（炭素数10～13）硫酸エステルナトリウム塩
- ・PEG：ポリエチレングリコール、平均分子量8000

【0067】

【発明の効果】

本発明のシート状洗濯用品は、水中で溶解又は崩壊する水溶性又は水分散性粒子群を含有することにより、洗浄剤組成物の表面積が増加して溶解性が大幅に向上する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶解性の著しく向上したシート状洗濯用品を提供する。

【解決手段】 洗浄剤組成物を含む層と、該層の両側に水溶性基体とを接合してなり、前記層中に平均粒径が $60 \sim 2000 \mu\text{m}$ の水溶性又は水崩壊性粒子群を含有するシート状洗濯用品。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第169298号
受付番号	59900572676
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 6月22日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000000918
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
【氏名又は名称】	花王株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100063897
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本橋TMビル 古谷特許事務所
【氏名又は名称】	古谷 馨

【選任した代理人】

【識別番号】	100076680
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本橋TMビル 古谷特許事務所
【氏名又は名称】	溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100087642
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本橋TMビル 古谷特許事務所
【氏名又は名称】	古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】	100091845
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本橋TMビル古谷特許事務所
【氏名又は名称】	持田 信二

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)